

File copy!

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11319567 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 99**

(51) Int. Cl.

B01J 27/19
B01J 35/10
C10G 45/08

(21) Application number: **10127657**

(22) Date of filing: **11 . 05 . 98**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO**
LTD PETROLEUM ENERGY
CENTER FOUND

(72) Inventor: **SAKOTA YUKIHIRO**
KAGAMI SHIGEARI

(54) **HYDRODESULFURIZATION CATALYST**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrodesulfurization catalyst which exhibits high hydrogenation treatment ability to hydrogenation treatment for ordinary pressure residual oil or reduced pressure residual oil being heavy hydrocarbon oil with high sulfur content and stably produces fuel oil with low sulfur content for a long period, a pref. method for preparing this hydrodesulfurization catalyst, and a method for performing advantageously hydrodesulfurization treatment of hydrocarbon oil by using this hydrodesulfurization catalyst.

SOLUTION: A hydrodesulfurization catalyst which is a

catalyst wherein 1-10 wt.% nickel oxide, 5-20 wt.% molybdenum trioxide, 0.5-2.0 wt.% magnesium oxide and 3-5 wt.% phosphorus pentaoxide to the catalyst are carried on a fireproof oxide carrier and relations of
 $0.1 \leq \text{magnesium oxide (wt.\%)} / \text{phosphorus pentaoxide (wt.\%)} \leq 0.5$ and $0.06 \leq \text{magnesium oxide (wt.\%)} / \text{molybdenum trioxide (wt.\%)} \leq 0.15$ exist among carried ratios of magnesium oxide, phosphorus pentaoxide and molybdenum trioxide and a method for hydrodesulfurization of hydrocarbon oil for performing hydrodenation treatment of the hydrocarbon oil by bringing the hydrocarbon oil into contact with the catalyst in the presence of hydrogen, are provided.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319567

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 0 1 J 27/19
35/10

3 0 1

B 0 1 J 27/19
35/10

Z
3 0 1 H
3 0 1 J
3 0 1 A

C 1 0 G 45/08

C 1 0 G 45/08

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-127657

(22) 出願日

平成10年(1998) 5 月11日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72) 発明者 迫田 幸広

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 各務 成存

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 水素化脱硫触媒

(57) 【要約】

【課題】 高硫黄含有の重質な炭化水素油である常圧残油又は減圧残油等の水素化処理に対して高い水素化処理能力を示し、低硫黄の燃料油を長期間安定に生産できる水素化脱硫触媒、この水素化脱硫触媒の好適な製造方法、及びこの水素化脱硫触媒を用いて、炭化水素油の水素化脱硫処理を有利に行うための方法を提供する。

【解決手段】 耐火性酸化物担体に、触媒に対して、酸化ニッケルを1～10wt%、三酸化モリブデンを5～20wt%、酸化マグネシウムを0.5～2.0wt%及び五酸化リンを3～5wt%担持させた触媒で、酸化マグネシウム、五酸化リン及び三酸化モリブデンの担持割合の間に、 $0.1 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{五酸化リン (wt\%)} \leq 0.5$ 及び $0.06 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{三酸化モリブデン (wt\%)} \leq 0.15$ の関係が成立する水素化脱硫触媒及び、炭化水素油を水素の存在下、上記の触媒と接触させて水素化処理を行う炭化水素油の水素化脱硫方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性酸化物担体に、触媒に対して、酸化ニッケルを1～10wt%、三酸化モリブデンを5～20wt%、酸化マグネシウムを0.5～2.0wt%及び五酸化リンを3～5wt%担持させた触媒で、酸化マグネシウム、五酸化リン及び三酸化モリブデンの担持割合の間に、 $0.1 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{五酸化リン (wt\%)} \leq 0.5$ 及び $0.06 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{三酸化モリブデン (wt\%)} \leq 0.15$ の関係が成立することを特徴とする水素化脱硫触媒。

【請求項2】 耐火性酸化物担体に、ニッケル化合物、モリブデン化合物、マグネシウム化合物及びリン化合物を有機酸化合物の共存下にて溶解させた含浸液を含浸させて、分子量300以上のポリエチレングリコールの共存下で担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成する請求項1記載の水素化脱硫触媒の製造方法。

【請求項3】 耐火性酸化物担体に、第一段階としてマグネシウム化合物を有機酸化合物の共存下にて溶解させた含浸液を含浸させて担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成し、第二段階としてニッケル化合物、モリブデン化合物及びリン化合物を有機酸化合物の共存下にて溶解させた含浸液を含浸させて、分子量300以上のポリエチレングリコールの共存下で担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成する請求項1記載の水素化脱硫触媒の製造方法。

【請求項4】 炭化水素油を水素の存在下、請求項1記載の触媒と接触させて水素化処理を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は石油精製分野で用いられる水素化脱硫触媒とその製造方法及び該触媒を用いた炭化水素油の水素化脱硫方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭化水素油特に常圧残油及び減圧残油は、高濃度の硫黄化合物を含んでいるため、燃料として使用した場合には、その硫黄化合物が硫黄酸化物として大気中に放出されることになる。従って、燃料油中の硫黄濃度を低減させるための水素化脱硫触媒の開発が行われている。

【0003】 一方、化石燃料である原油は、資源の有限性から今後の重質化は避けられない状況である。この原油の重質化により常圧残油及び減圧残油等に含まれる硫黄化合物の量も今後更に高くなることは必定である。従って、地球環境問題等から水素化脱硫触媒における高脱硫性能の要求は高まる一方だと考えられる。

【0004】 更に、原油の重質化は水素化脱硫触媒の被毒物質である重金属類（特にバナジウム、ニッケル）やコーク前駆体であるアスファルテン分の含有量を高める

ことになる。従って、水素化脱硫触媒の性能劣化が極めて激しいものとなり、商業ベースでの脱硫操作は困難な事態となることが予想される。

【0005】 現在、水素化脱硫装置において触媒の被毒物質の高濃度化に対する種々の対策が検討されそして講じられている。その結果、原油中の重金属に対する水素化脱硫触媒の保護はかなり進歩を遂げているが（出光技報、第40巻、第1号、第5頁～第8頁、1997）、コーク前駆体に対する被毒については、有効な手段がないのが実状である（触媒化成技報、第10巻、第1号、第82頁～第82頁、1993）。

【0006】 特開平6-226108号公報には、触媒担体に周期表第6族金属及び第8族金属を担持した触媒に、多価アルコールを添加し、200℃以下で乾燥する水素化処理触媒の製造方法が記載されている。しかし、この方法は製造方法が複雑であり、乾燥のみしか行わないため活性成分が固定化されておらず、反応中に有効成分が溶出してくる可能性があり、実用的ではない。

【0007】 また、特開平7-108173号公報には、触媒担体に金属を担持させる際に、含浸液中にポリエチレングリコールを添加することにより金属を均一に担持させ触媒の活性を向上させる方法が記載されている。しかし、この方法により得られる触媒も触媒活性の点で十分優れているとはいえない。

【0008】 更に、特開平9-150059号公報には、リン成分、周期表第IIA族金属成分、モリブデン成分、コバルト成分を用いることにより特に低分子量である軽油留分に有効な水素化脱硫触媒が記載されているが、常圧残油等の高分子量の石油留分についての記載はなく、その効果は不明である。

【0009】 次に原料油に含まれる重金属分及びコーク前駆体による触媒性能劣化に対する従来技術として、特開平6-184558号公報には、活性金属の触媒担体上の担持分布を最適化することにより触媒被毒の低減を図ることが記載されているが、原料油に含まれるコーク前駆体による被毒の低減に関しては記載がなくまた脱硫反応率の記載もないことからその有効性は疑わしい。

【0010】 また、特開平2-35938号公報には、原料油中のコーク前駆体による被毒による触媒被毒を低減するための触媒組成が提案されているが、触媒性能発揮のために有効とされている助触媒の存在を否定するものであり、更に実施例からみて明らかなように脱硫性能としては、極めて低いものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の第一の目的は、高硫黄含有の重質な炭化水素油である常圧残油又は減圧残油等の水素化処理に対して高い水素化処理能力を示し、低硫黄の燃料油を長期間安定に生産できる水素化脱硫触媒を提供することにある。

【0012】本発明は、また、本発明の水素化脱硫触媒を簡便に実用的に製造することができる水素化脱硫触媒の製造方法を提供することも目的としている。

【0013】本発明は、更にまた、本発明の高活性な水素化脱硫触媒を用いて、特に重質油をはじめとする各種の炭化水素油の水素化脱硫処理を有利に行うための方法を提供することも目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題について鋭意研究を行った結果、耐火性酸化物担体に特定な金属を特定な割合に担持させた水素化脱硫触媒が触媒活性に著しく優れ、炭化水素油中のコーク前駆体であるアスファルテンの触媒上析出による被毒が低減されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、耐火性酸化物担体に、触媒に対して、酸化ニッケルを1~10wt%、三酸化モリブデンを5~20wt%、酸化マグネシウムを0.5~2.0wt%及び五酸化リンを3~5wt%担持させた触媒で、酸化マグネシウム、五酸化リン及び三酸化モリブデンの担持割合の間に、 $0.1 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{五酸化リン (wt\%)} \leq 0.5$ 及び $0.06 \leq \text{酸化マグネシウム (wt\%)} / \text{三酸化モリブデン (wt\%)} \leq 0.15$ の関係が成立することを特徴とする水素化脱硫触媒を提供するものである。

【0016】本発明はまた、耐火性酸化物担体に、ニッケル化合物、モリブデン化合物、マグネシウム化合物及びリン化合物を有機酸化合物の共存下にて溶解させた含浸液を含浸させて、分子量300以上のポリエチレングリコールの共存下で担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成する前記の水素化脱硫触媒の製造方法を提供するものである。

【0017】本発明はまた、耐火性酸化物担体に、第一段階としてマグネシウム化合物を有機酸化合物の共存下にて溶解させた含浸液を含浸させて担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成し、第二段階としてニッケル化合物、モリブデン化合物及びリン化合物を溶解させた含浸液を含浸させて、分子量300以上のポリエチレングリコールの共存下で担持処理を行い、400℃以上の温度で焼成する前記の水素化脱硫触媒の他の製造方法を提供するものである。

【0018】本発明はまた、炭化水素油を水素の存在下、前記の触媒と接触させて水素化処理を行うことを特徴とする炭化水素油の水素化脱硫方法を提供するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の水素化脱硫触媒の形状は特に限定されず、円柱、球状、三~六葉、ハニカム等目的とする反応形式に好適な形状を自由に選択することができる。特に固定床直接水素化脱硫反応装置では、円

柱、三つ葉、四つ葉の形が好適に用いられる。

【0020】本発明の水素化脱硫触媒を構成する耐火性酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアあるいはこれらの複合酸化物担体等を挙げることができる。金属の分散性の観点からはアルミナが好ましい。

【0021】耐火性酸化物担体は比表面積が通常、5~500m²/g、好ましくは50~300m²/gのものが用いられる。比表面積が5m²/g未満では担持金属の分散性が低下することがあり、500m²/gを超えると反応物の拡散が阻害されることがある。細孔容積は、0.2~1.5cm³/g、好ましくは0.3~1.2cm³/gのものが用いられる。細孔容積が0.2cm³/g未満であると原料油中のメタル及びコークの析出により直ちに触媒細孔が埋まってしまう傾向がある。また1.5cm³/gを超えると触媒強度が著しく低下し実用に耐えなくなる傾向にある。また、細孔径は、細孔容積の50%点が100~300Åの範囲にあるものが好ましい。これは反応物である石油留分の分子サイズに適した大きさであり十分に触媒細孔内部の反応活性点に拡散できるサイズである。これらの物性値については、細孔容積及び細孔分布は窒素による吸脱着法により測定し、BJH法 [E. P. Barreffe, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951)] にて解析した。比表面積は、窒素によるB. E. T. 法が用いられる。

【0022】担持処理の含浸液に用いられる好ましい金属化合物としては、酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩基性炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩等が水溶液として用いられる。具体的には、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩、三酸化モリブデン、硝酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムが挙げられ、水溶液として用いられる。

【0023】リン化合物の添加は、触媒に担持させる金属化合物の水溶液の安定性を高めると同時に触媒成分として触媒活性を向上させる作用を有している。好ましいリン化合物としてはリン酸が挙げられる。

【0024】担持処理に用いられるポリエチレングリコールとしては分子量が300以上のものが用いられる。好ましくは分子量が300~10,000、更に好ましくは分子量350~6,000のものが用いられる。300未満では触媒活性に劣り、10,000を超えると溶解や担持工程に時間を要し、取扱いが困難となることがある。

【0025】ポリエチレングリコールの添加量は、耐火性酸化物担体100重量部に対して好ましくは、0.5~30重量部、更に好ましくは1~15重量部である。0.5重量部未満では、添加効果が発揮されないことが

あり、30重量部を超えると担持が困難になることがある。

【0026】担持法は特に限定されないが、常圧含浸法、真空含浸法、塗布法等の公知の担持操作及びこれらを組み合わせた方法が用いられる。

【0027】担持金属の一つであるニッケルは、担体成分であるアルミナとスピネルを形成し不活性化することが知られている。リン化合物はこのニッケルのスピネル化を抑制する作用があり、触媒活性を向上させるが、前記ポリエチレングリコールを用いないでリン化合物を多量に用いると、ニッケル-モリブデン-リンの複合酸化物が生成するため、逆に触媒活性が低下することになる。本発明のように前記ポリエチレングリコールを添加した金属化合物水溶液を用いた場合には、リン化合物の添加量を3~5重量%と増加させることができ、触媒活性を飛躍的に向上させることができる。

【0028】また、前記の金属化合物を担持するための含浸液には、溶液の安定性を高め、触媒活性を高めるために、各種の有機酸化合物を添加する。そのような有機酸化合物としては、酢酸、酒石酸、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、クエン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が用いられる。好ましくはリンゴ酸であり、酸の添加量は耐火性酸化物担体100重量部に対して通常、0.1~30重量部、好ましくは5~15重量部である。0.1重量部未満では添加効果が発揮されず、30重量部を超えると金属化合物の溶解が悪くなることがある。

【0029】本発明における焼成は好ましくは、400℃~700℃で空気あるいは酸素雰囲気で行う。好ましくは、上記のポリエチレングリコールによる触媒中の残留炭素分が1.0重量%以下になるような条件で行う。

【0030】本発明の水素化脱硫触媒においては、酸化ニッケルが1~10wt%、三酸化モリブデンが5~20wt%、酸化マグネシウムが0.5~2.0wt%及び五酸化リンが3~5wt%担持されている。酸化ニッケルが1wt%未満では十分な活性を発揮できず、10wt%を超えると金属の凝集により低活性となり、三酸化モリブデンが5wt%未満では十分な活性を発揮できず、20wt%を超えると金属の凝集により低活性となり、酸化マグネシウムが0.5wt%未満ではコーク前駆体に対する被毒を制御できず、2.0wt%を超えると酸化マグネシウムがモリブデン、ニッケル等と複合酸化物を形成し低活性となり、五酸化リンが3wt%未満ではスピネル抑制効果が十分に発揮されず、5wt%を超えるとモリブデン、ニッケル等と複合酸化物を形成し低活性となる。

【0031】また、酸化マグネシウム(wt%)/五酸化リン(wt%)が0.1未満ではリンによる酸性度向上がマグネシウム添加効果に優り、被毒抑制が得られなくなり、0.5を超えると触媒調製時の含浸液の安定溶解が得られず触媒調整が不能となり、またリンの反応促

進効果も過剰なマグネシウムにより抑制される傾向になる。酸化マグネシウム(wt%)/三酸化モリブデン(wt%)が0.06未満では、マグネシウムによる活性金属であるモリブデンのコーク前駆体による被毒からの保護が十分に作用せず、0.15を超えるとモリブデンとマグネシウムの凝集物形成により低活性となる。

【0032】本発明により得られた水素化脱硫触媒を炭化水素油と接触させて水素化脱硫処理を行う。水素化脱硫処理に用いられる炭化水素油としては、常圧残油、減圧残油等が挙げられる。特に、重質含硫炭化水素油に好適に適用できる。

【0033】本発明の水素化脱硫触媒を用いて水素化処理を行うに際しては、水素化処理反応を行う前に活性化若しくは安定化処理として予備硫化処理を行うことが好ましい。この予備硫化処理は予備硫化剤として、硫化水素、二硫化炭素、チオフェン、ジメチルジスルフィド等を使用し、200~400℃の温度範囲で行われる。

【0034】水素化脱硫処理の反応条件は対象となる原料油の種類により異なるが、反応温度は好ましくは200~500℃の範囲に選定する。反応圧力は、15~250kg/cm²の範囲に選定するのが好適である。

【0035】反応形式としては、特に制限はないが、通常は、固定床、移動床、沸騰床、懸濁床等の種々のプロセスが採用され、好ましくは経済性から固定床による流通方式が好適に採用される。こうした流通方式の場合には、LHSV(液空間速度)を0.1~45(1/h)の範囲に選定するのがよい。

【0036】水素ガスと炭化水素油の供給割合(水素/炭化水素油比)は通常、50~2,000Nm³/k1の範囲に選定するのが好適である。

【0037】以上のように本発明の水素化脱硫触媒を用いて重質油をはじめとする各種の炭化水素油について、水素化脱硫処理を効率よく行うことができ、硫黄分が十分に低減された有用炭化水素留分を収率よく得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、触媒組成物の金属の化合物の担持量は、モリブデン及びマグネシウムについては「誘導結合プラズマ発光分光法(ICP)」、ニッケル及びリンについては「蛍光X線分析法」を用いて定量した。

【0039】実施例1

三酸化モリブデン165.0重量部及び塩基性炭酸ニッケルをNiO相当量で39.3重量部をイオン交換水500重量部に溶解させた。溶解に際しては80~90℃に加温し、1時間の攪拌を行った。次に、リン酸を五酸化リン相当量で50.8重量部加え、溶解を確認した後、塩基性炭酸マグネシウムを酸化マグネシウム相当量

で14.0重量部加え、更に水溶液pHを約2.0に調整する(調整範囲としては $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$)ためリンゴ酸を加えた。このとき水溶液温度は約40℃に保った。次にポリエチレングリコール(分子量400)を60重量部加えた。次にこの含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記物性を有する四葉型アルミナ担体1,000重量部に常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5時間焼成して触媒Aを得た。

【0040】こうして得た触媒Aは、乾燥重量当たり、NiOとして2.9wt%、 MoO_3 として13.4wt%、MgOとして1.1wt%、 P_2O_5 として3.6wt%を含有し、平均細孔径は134Å、細孔容積は0.54ml/g、比表面積は183m²/gであった。

【0041】実施例2

塩基性炭酸マグネシウムを酸化マグネシウム相当量で14.0重量部をイオン交換水適量に40℃で加えた。更にリンゴ酸を水溶液のpHが $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$ となるように添加した。次にこの含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記物性を有する四葉型アルミナ担体1,000重量部に常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5時間焼成してマグネシウム担持担体を調製した。

【0042】三酸化モリブデン164.2重量部及び塩基性炭酸ニッケルをNiO相当量で38.8重量部をイオン交換水500重量部に溶解させた。溶解に際しては80~90℃に加温し、1時間の攪拌を行った。次にリン酸を五酸化リン相当量で50重量部加え、更にリンゴ酸を適量加え水溶液pHを $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$ とした。このとき水溶液温度は約40℃に保った。次にポリエチレングリコール(分子量400)を60重量部加えた。次に、この含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記にて得られたマグネシウム担持担体(アルミナ担体1,000重量部相当)を用いて常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5時間焼成して触媒Bを得た。

【0043】こうして得た触媒Bは、乾燥重量当たり、NiOとして3.1wt%、 MoO_3 として13.6wt%、MgOとして1.1wt%、 P_2O_5 として3.5wt%を含有し、平均細孔径は127Å、細孔容積は0.580ml/g、比表面積は183m²/gであった。

【0044】実施例3

三酸化モリブデン169.2重量部及び塩基性炭酸ニッケルをNiO相当量で40.7重量部をイオン交換水500重量部に溶解させた。溶解に際しては80~90℃に加温し、1時間の攪拌を行った。次に、リン酸を五酸化リン相当量で48.3重量部加え、溶解を確認した後、塩基性炭酸マグネシウムを酸化マグネシウム相当量

で14.0重量部加え、更に水溶液pHを約2.0に調整する(調整範囲としては $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$)ためリンゴ酸を加えた。このとき水溶液温度は約40℃に保った。次にポリエチレングリコール(分子量400)を60重量部加えた。次にこの含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記物性を有する四葉型アルミナ担体1,000重量部に常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5時間焼成して触媒Cを得た。

10 【0045】こうして得た触媒Cは、乾燥重量当たり、NiOとして3.2wt%、 MoO_3 として13.8wt%、MgOとして1.2wt%、 P_2O_5 として4.3wt%を含有し、平均細孔径は134Å、細孔容積は0.482ml/g、比表面積は144m²/gであった。

【0046】比較例1

三酸化モリブデン164.2重量部及び塩基性炭酸ニッケルをNiO相当量で38.8重量部をイオン交換水500重量部に溶解させた。溶解に際しては80~90℃に加温し、1時間の攪拌を行った。次に、リン酸を五酸化リン相当量で50.1重量部加え、溶解させた。更に水溶液pHを約2.0に調整する(調整範囲としては $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$)ため必要であればリンゴ酸を加えた。このとき水溶液温度は約40℃に保った。次にポリエチレングリコール(分子量400)を60重量部加えた。次にこの含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記物性を有する四葉型アルミナ担体1,000重量部に常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5時間焼成して触媒Dを得た。

30 【0047】こうして得た触媒Dは、乾燥重量当たり、NiOとして3.2wt%、 MoO_3 として13.3wt%、 P_2O_5 として3.8wt%を含有し、平均細孔径は124Å、細孔容積は0.56ml/g、比表面積は184m²/gであった。

【0048】比較例2

三酸化モリブデン173.2重量部及び塩基性炭酸ニッケルをNiO相当量で41.6重量部をイオン交換水500重量部に溶解させた。溶解に際しては80~90℃に加温し、1時間の攪拌を行った。次に、リン酸を五酸化リン相当量で49.5重量部加え、溶解を確認した後塩基性炭酸マグネシウムを酸化マグネシウム相当量で38.1重量部加え、更に水溶液pHを約2.0に調整する(調整範囲としては $1.0 < \text{pH} \leq 2.0$)ためリンゴ酸を加えた。このとき水溶液温度は約40℃に保った。次にポリエチレングリコール(分子量400)を60重量部加えた。次にこの含浸液を担体の吸収率に見合った量に調整し、上記物性を有する四葉型アルミナ担体1,000重量部に常圧含浸法にて担持した。この担持物を120℃で3時間乾燥して、空気中で550℃、5

時間焼成して触媒Eを得た。

【0049】こうして得た触媒Eは、乾燥重量当たり、NiOとして3.1wt%、MoO₃として13.7wt%、MgOとして2.9wt%、P₂O₅として4.1wt%を含有し、平均細孔径は132Å、細孔容積は0.48ml/g、比表面積は141m²/gであつ *

*た。

【0050】上記で得られた触媒の活性金属量及びその割合を表1に示す。

【0051】

【表1】

	触媒名	活性金属量(重量%)				MgO/ P ₂ O ₅	MgO/ MoO ₃
		MoO ₃	NiO	P ₂ O ₅	MgO		
実施例1	触媒A	13.4	2.9	3.6	1.1	0.3	0.08
実施例2	触媒B	13.6	3.1	3.5	1.1	0.31	0.08
実施例3	触媒C	13.8	3.2	4.3	1.2	0.27	0.09
比較例1	触媒D	13.3	3.2	3.8	0.0	0.0	0.0
比較例2	触媒E	13.7	3.1	4.1	2.9	0.7	0.21

水素化脱硫処理 性能評価実験1

先ず、触媒A、B、Dに関して触媒充填量30cc規模の高圧固定床流通式反応装置を用い、表2に示す中東系の重質原油から得られる常圧残油を原料とした初期脱硫性能の評価を行い、Mg添加効果を無添加品と比較評価した。なお、本発明の触媒は脱硫触媒であるため市販されている脱メタル触媒と組み合わせることにより評価した。

【0052】

【表2】

常圧残油の性状

比重	0.9994
硫黄	4.53wt%
残留炭素分	14.2wt%
バナジウム	91.0ppm
ニッケル	33.3ppm

※反応に先立って、前処理として、該触媒にLGO（軽油）にDMDSを添加した原料油（原料油中の硫黄濃度を2.5wt%に調整した）を、水素ガスとともに250℃で24時間流通して、予備硫化した。その後、該触媒に表2に示す原料油を水素ガスとともに流通して以下の条件で水素化脱硫処理を行った。

反応条件

水素分圧：135kg/cm²

液空間速度：0.2(1/hr)

水素/オイル比：700Nm³/kl

※ 評価結果を表3に示す。本発明の水素化脱硫触媒を用いることにより、高い脱硫性能が得られることが判る。

【0053】

30 【表3】

初期反応成績

触媒名	生成油中の硫黄分(wt%)	
	反応温度：370℃	反応温度：380℃
実施例1 触媒A	0.172	0.130
実施例2 触媒B	0.199	0.148
比較例1 触媒D	0.219	0.183

性能評価実験2

次に、Mgの添加量と初期脱硫活性の関係を考察するために小型触媒評価装置（触媒量3cc）を用い、原料としてLGO（硫黄濃度1.03wt%、比重0.8409）を用いて比較評価した。この評価は、活性金属であるMo及び触媒活性に有効な成分であるリンとMg成分との相互作用が触媒表面活性にどのような影響を及ぼす★50

★かについて評価するものである。

【0054】反応条件はLHSV=7.0(1/hr)、水素圧50kg/cm²で行った。評価結果を表4に示す。

【0055】

【表4】

初期反応成績

触媒名	生成油中の硫黄分 (wt %)	
	反応温度 : 340 °C	反応温度 : 350 °C
実施例3 触媒C	0.274	0.357
比較例2 触媒E	0.217	0.269

性能評価実験3

更に触媒活性の経時的な劣化挙動を評価し、マグネシウム添加の有効性を評価した。評価触媒は、触媒Aと触媒Dをそれぞれ同量の脱メタル触媒と組み合わせて、100cc 高圧固定床流通式反応装置に充填し、原料油として前述の常圧残油を用い、水素分圧135kg/cm²、液空間速度0.2(1/hr)、水素/油比700Nm³/klにて実施した。通油は生成油中の硫黄濃度を0.2wt%一定に保つように反応温度を調整しながら実施した。

【0056】その結果を図1に示す。図中の触媒活性劣化度(°C)は、それぞれの触媒について通油時間111時間目の生成油中の硫黄濃度を0.2wt%にする反応要求温度を基準値として、その基準値に対して各通油時間での反応要求温度の上昇分を算出し、その値を通油時*

*間に対してプロットしたものである。すなわち、縦軸の数値が高くなるほど触媒活性が劣化していることを表している。触媒Aは、触媒Dに比べ通油時間あたりの反応要求温度の上昇率が低いことが判る(触媒Dに比べ20%程低い)。マグネシウムを用いた特定の触媒製造法により得られる特定の組成を有する触媒は、高性能な脱硫触媒であることが判明した。

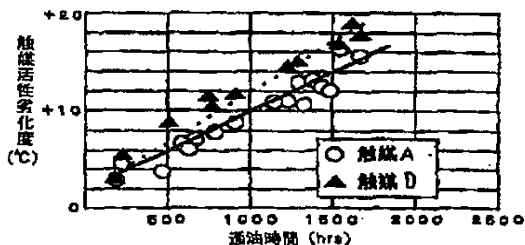
【0057】

【発明の効果】本発明の触媒組成物を用いた炭化水素油の水素化処理は、従来の水素化処理触媒に比べて、脱硫などの水素化処理を効率よく行うことができ、これによって、硫黄分等が著しく低減された有用炭化水素留分を収率よく得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒活性の経時的な劣化挙動を示すグラフ。

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B01J23/89, 37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO, 199399, A2 (Shell International Research Maatschappij JB.V.) 12 November, 1986 (12.11.86), Claims & CA, 1261814, A & DE, 3673548, A & JP, 61-254253, A	21-28, 31, 33 1-22, 29, 30
X A	EP, 339640, A1 (The Haashiyoo Chem. Co.), 18 January, 1990 (18.01.90), Claims & JP, 2-14818, A	21-28, 31, 33 1-22, 29, 30
X A	JP, 8-243407, A (JAPAN ENERGY CORPORATION), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims (Family: none)	23-25, 29 1-22, 26-28, 30-33
A	EP, 239056, A2 (Phillips Petroleum Company), 29 September, 1987 (29.09.87) & US, 4687757, A & JP, 62-221446, A	1-33
A	JP, 6-106061, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94) (Family: none)	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 January, 2001 (29.01.01)

Date of mailing of the international search report
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 11-319567, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 November, 1999 (24.11.99) (Family: none)	1-33
A	US, 4018714, A (Filtrol Corporation), 01 September, 1978 (01.09.78) & JP, 53-100185, A	1-33



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 89 10 7646

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 218 153 (BASF) * Claims; example 4; column 6, lines 28-33 *	1-3,5,7 ,8,11	B 01 J 21/06 B 01 D 53/36
Y	----	4	
Y	EP-A-0 169 953 (DU PONT DE NEMOURS) * Page 3, lines 14-18 *	4	
A	----- US-A-4 312 785 (J.-Y. RYU) -----		
A	----- US-A-4 141 962 (G. DUPUY) -----		
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.4)
			B 01 J B 01 D
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 09-06-1989	Examiner THION M.A.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	